

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.2004

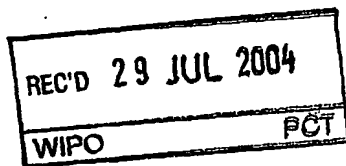
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-170086
[ST. 10/C]: [JP2003-170086]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

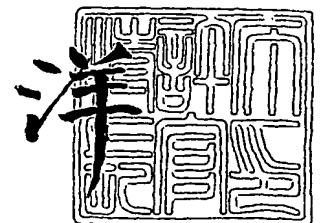


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2054051132

【提出日】 平成15年 6月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小野 雅行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 堀 賢哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 青山 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小田桐 優

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100098280

【弁理士】

【氏名又は名称】 石野 正弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 163028

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9602660

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及びその製造方法、表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明または半透明基板と、前記基板上に設けられている透明または半透明の電子注入電極と、前記電子注入電極と対向して設けられている正孔注入電極と、発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記電子注入電極と前記正孔注入電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えていることを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 前記正孔注入電極と前記発光体層との間に挟まれた正孔輸送層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記正孔輸送層は、接着性を有する高分子材料を含み、前記接着性を有する高分子材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記正孔注入電極は、黒色を呈することを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 5】 前記黒色を呈する正孔注入電極は、p 型半導体よりなる電極であることを特徴とする請求項 4 に記載の発光素子。

【請求項 6】 前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 7】 前記金属酸化物半導体微粒子は、n 型半導体よりなる微粒子であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】 前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 9】 前記透明または半透明基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 10】 前記透明または半透明基板と前記電子注入層との間に挟まれた低屈折率層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 11】 前記電子注入電極と前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層との間に金属酸化物半導体層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 に

記載の発光素子。

【請求項 12】 前記金属酸化物半導体層は、n 型半導体よりなることを特徴とする請求項 11 に記載の発光素子。

【請求項 13】 前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれた電子輸送層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 14】 前記電子輸送層は、接着性を有する高分子材料を含み、前記接着性を有する高分子材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 13 に記載の発光素子。

【請求項 15】 前記正孔注入電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 16】 前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 13 に記載の発光素子。

【請求項 17】 前記薄膜トランジスタと前記正孔注入電極の間に挟まれた接着層をさらに備え、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 18】 請求項 15 に記載の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極とを備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 19】 前記金属酸化物半導体多孔体表面に担持させた黑色染料が、2 次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする請求項 18 に記載の表示装置。

【請求項 20】 透明または半透明基板を準備する工程と、

前記透明または半透明基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

対向基板を準備する工程と、

前記対向基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、

前記透明または半透明基板の上の前記多孔体と前記対向基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置決めする工程と、

前記透明または半透明基板と前記対向基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ディスプレイや、通信、照明などに用いられる各種光源として使用可能な発光素子及び該発光素子を用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、平面型の表示装置の中で、エレクトロルミネッセンス（EL）素子に期待が集まっている。このEL素子は、自発発光性を有し視認性に優れ、視野角が広く、応答性が速いなどの特徴を持つ。

【0003】

現在実用化されているEL素子には、発光材料として無機材料を用いた無機EL素子と発光材料として有機材料を用いた有機EL素子がある。硫化亜鉛等の無機材料を用いた無機EL素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑であったり、輝度が低い等の課題があり、実用化が進んでいない。

【0004】

一方、有機材料を発光材料とする有機EL素子は、1987年にTangらによって提案された正孔輸送層と有機発光層とを順次積層した2層構成の素子（例えば、非特許文献1参照。）により、10V以下の駆動電圧で、輝度が1000 cd/m²以上の発光が得られるとされており、これがきっかけとなって、今日に至るまで、活発な研究開発が進められてきた。

【0005】

以下、現在一般に検討されている有機EL素子について、図6を用いて説明する。この有機EL素子60は、透明基板68上に透明又は半透明の正孔注入電極62、正孔輸送層63、発光体層66、電子注入電極67の順に積層して形成されている。なお、正孔注入電極62と正孔輸送層63との間に正孔注入層を設けたり、発光体層66と電子注入電極67との間に電子輸送層、さらに電子注入電極67との界面に電子注入層を設けることもある。

【0006】

正孔注入電極としては、透明導電膜であるITO（インジウム錫酸化物）膜が用いられる。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等によって成膜される。

【0007】

正孔輸送層としては、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（TPD）等、Tangらの用いたジアミン誘導体が用いられる。これらの材料は一般に透明性に優れ、80nm程度の膜厚でもほぼ透明である。

【0008】

発光体層としては、Tangらの報告と同様に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成して用いる構成が一般的である。種々の発光色を実現するなどの目的で、発光体層は比較的薄膜とし、電子輸送層を20nm程度積層した、所謂ダブルヘテロ構造が採用されることもある。

【0009】

電子注入電極としては、T a n gらの提案したM g A g合金あるいはA l L i合金等、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と、比較的工作関数が大きく安定な金属との合金、又はL i F等種々の電子注入層とアルミニウム等との積層電極が用いられることが多い。

【0010】

また、各画素の駆動に低温ポリシリコン薄膜トランジスタ（T F T）を用いた有機E L表示装置が知られている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0011】

またさらに、表示装置を実現する際には一般的に円偏光板が併設される。これは、電子注入電極に用いられるM g A g合金等の金属電極表面で、表示装置内に入射してきた外光が反射し、コントラストが悪化するのを防ぐためである。

【0012】

【非特許文献1】

A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s , 51, 1987
, P 913

【非特許文献2】

J o u r n a l o f t h e S o c i e t y f o r I n f o
r m a t i o n D i s p l a y , v o l . 8, No. 2, p 93-97

【0013】

従来の有機E L素子を用いた表示装置では、透明基板上に透明正孔注入電極、有機層、電子注入電極の順に形成し、正孔注入電極側から発光を取り出す構成となっている。さらに、各画素を駆動する薄膜トランジスタを設けたアクティブマトリクス型の表示装置の場合には、薄膜トランジスタを配置することによって大きな開口率を取り難いという欠点があった。

【0014】

アクティブマトリクス型表示装置の開口率を向上させて高輝度化を図るために、薄膜トランジスタを形成した基板を下部に配置し、対向する上面から光を取り出す構造が提案されている（「高輝度・高精細に有利なT o p E m i s s i o

n構造」, Trigger, 10月号(2001) pp12-13)。

【0015】

上面から光を取り出す構造の有機EL素子を図7を用いて説明する。この有機EL素子70は、対向基板61上に正孔注入電極62、正孔輸送層63、発光体層66、透明電子注入電極67、保護層71の順に積層して形成されている。この有機EL素子は、図6を用いて示した有機EL素子60と異なり、電子注入電極に透過性が必要となる。前述の提案では、透明電子注入電極としてTangらの提案したMgAg合金を10nm程度の薄層として用いている。また保護層としては透明樹脂膜等が用いられる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上面から光を取り出す構造の発光素子の場合、上部に配置される電極に透過性が必要となる。従って、下部に配置される背面基板に薄膜トランジスタを形成した後、順次有機材料を含む発光層等を積層し、さらにその後に透明電極を形成することになるが、一般に透明電極として用いられるITOの場合は、成膜する際の熱的影響によって、下層の有機層が劣化してしまったり、十分なキャリア注入が得られないといった課題が生ずる。また、図7のように電子注入電極を透明電極とすると、光取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いることになる。一般有機EL素子は、水分や酸素の影響を受けて輝度の低下やダークスポットの増加等の劣化が生じるが、光の取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いる場合、ガラス基板等に比べて水分や酸素のバリア性に劣るため、素子の寿命が短くなる課題が生じる。このように、上面から光を取り出す構造の発光素子は、大きな開口率を実現しやすい反面、高輝度であることと高信頼性、長寿命であることを同時に満足させることは困難であった。

【0017】

また、表示装置の特性としては、高輝度であって、長寿命であることが望まれている。しかし、有機EL素子を用いた表示装置では、輝度を上げるために発光材料である有機材料に流す電流密度を増すと有機材料が劣化しやすく、寿命が短くなる課題が生じる。

【0018】

一方、有機EL素子の発光体層から得られる光束を増やすことで高輝度化を実現する方法としては、電極と発光体層との接触面積を大きくする方法がある。電極と発光体層との接触面積を大きくするためには、例えば、図8に示した発光素子のように透明基板68の表面を凹凸に形成する方法や、さらに正孔注入電極62を凹凸にパターンニングする方法等がある。この発光素子は、正孔注入電極62の上に発光体層66、電子注入電極67が形成されている。しかし、上記の方法では、有機EL素子の表面積は従来の2～3倍程度にとどまり、表面積を飛躍的に増加させることはできなかった。

【0019】

またさらに、従来の有機EL表示装置では、円偏光板による外光反射対策が提案されているが、円偏光板によって有機EL素子からの発光も減衰してしまう課題があり、この点においても、高輝度を実現することはあった。

【0020】

本発明の目的は、発光性有機材料を用いた高輝度、且つ、長寿命の上面光取り出し構造の発光素子ならびにその製造方法と、その発光素子を用いた表示装置を提供することである。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る発光素子は、透明または半透明基板上と、前記基板上に設けられている透明または半透明の電子注入電極と、前記電子注入電極と対向して設けられている正孔注入電極と、発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記電子注入電極と前記正孔注入電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えていることを特徴とする。

【0022】

また、前記正孔注入電極と前記発光体層との間に挟まれた正孔輸送層をさらに備えていることを特徴とする。さらには、前記正孔輸送層は、接着性を有する高分子材料を含むことを特徴とする。これによって、その上下の層を貼り合わせて発光素子を作成することができる。

【0023】

またさらに、前記正孔注入電極は、黒色を呈していることを特徴とする。さらには、前記黒色を呈する正孔注入電極は、p型半導体よりなる電極であることを特徴とする。これによって、発光素子内に入射してきた外光の反射を防止することができる。

【0024】

またさらに、前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であることを特徴とする。さらには、前記金属酸化物半導体粒子粉末は、n型半導体よりなる粒子粉末であることを特徴とする。

【0025】

またさらに、前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることを特徴とする。

【0026】

またさらに、前記透明または半透明基板は、ガラス基板であることを特徴とする。

【0027】

またさらに、前記透明または半透明基板と前記電子注入層との間に挟まれた低屈折率層をさらに備えることを特徴とする。

【0028】

またさらに、前記電子注入電極と前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層との間に金属酸化物半導体層をさらに備えることを特徴とする。さらには、前記金属酸化物半導体層は、n型半導体よりなることを特徴とする。

【0029】

またさらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれた電子輸送層をさらに備えることを特徴とする。

【0030】

またさらに、前記電子輸送層は、接着性を有する高分子材料を含み、前記接着性を有する高分子材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。

【0031】

またさらに、前記正孔注入電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする。さらには、前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする。

【0032】

前記薄膜トランジスタと前記正孔注入電極の間に挟まれた接着層をさらに備え、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。

【0033】

本発明に係るアクティブマトリックス型表示装置は、上記複数の発光素子が2次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第1方向に互いに平行に延在している複数のx電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第1方向に直交する第2方向に平行に延在している複数のy電極とを備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記x電極及び前記y電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする。

【0034】

また、前記金属酸化物半導体多孔体表面に担持させた黒色染料が、2次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする。

【0035】

本発明に係る発光素子の製造方法は、透明または半透明基板を準備する工程と、

前記透明または半透明基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

対向基板を準備する工程と、

前記対向基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、
前記透明または半透明基板の上の前記多孔体と前記対向基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置決めする工程と、
前記透明または半透明基板と前記対向基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態に係る発光素子および該発光素子を用いた表示装置について添付図面を用いて説明する。なお、図面において実質的に同一の部材には同一の符号を付している。

【0037】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1に係る発光素子について、図1を用いて説明する。図1は、この発光素子の光取り出し方向に垂直な断面図である。この発光素子10は、発光材料に発光性有機材料5を用いている。この発光素子10は、透明基板8と、該透明基板8に対向して設けられた対向基板1と、透明基板8と対向基板1との間に挟まれている、発光性有機材料5を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子4の多孔体を含む発光体層6とを備える。さらに詳細には、この発光素子10は、透明基板8に形成された透明電子注入電極7と、対向基板1に形成された正孔注入電極2と、該透明電子注入電極7と正孔注入電極2との間に、発光体層6と正孔輸送層3とが順に積層されている。また、光は、矢印で示したように、透明基板8の側から取り出される。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層6と電子注入電極7との間に電子輸送層又は導電層を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極2は、黒色を呈していてもよい。これによって発光素子内に入射してきた外光が正孔注入電極2の表面で反射することを防止できる。さらに、透明電子注入電極7と透明基板8との間に低屈折率層を備えていてもよ

い。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。さらに、透明電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 との間に n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく透明電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。さらにこの発光素子 10 では、発光体層 6 として、発光性有機材料 5 を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を用いているので、発光性有機材料 5 の接触面積を大きくとることができる。電流は金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を介して発光性有機材料に流れるので、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体と発光性有機材料 5 との接触面積が増加したことによって、発光に寄与する面積が増加し、発光素子 10 としての輝度を高めることができる。発光素子 10 としての輝度を同程度とした場合、発光体層 6 の発光性有機材料 5 を介して流れる電流密度を減少させることができ、発光性有機材料 5 の劣化を抑制できる。

【0038】

次に、発光素子 10 の各構成部材について詳細に説明する。

まず、透明基板 8 は、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体とその表面に担持された発光性有機材料 5 を含む発光体層 6 を支持できるものであればよい。また、発光体層 6 内で生じた発光を取り出せるように透明又は半透明の材料であればよい。透明基板 8 としては、例えば、コーニング 1737 等の通常のガラス基板、又は、ポリエステルその他の樹脂フィルム等を用いることができる。なお、発光素子 10 において、対向基板及び正孔注入電極を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すこともできる。

【0039】

次に、透明電子注入電極 7 としては、ITO、InZnO、酸化錫、ポリアニン等を用いることができる。さらに、ITO、InZnO、酸化錫の無機化合物であることがより好ましい。ところで、図 6 に示される発光素子 60 及び図 7 に示される発光素子 70 では、電子注入電極として、仕事関数が低く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と

、比較的工作関数が高く安定な Al、Ag 等の金属との合金が用いられてきた。一方、透明導電膜として一般的な ITO は仕事関数が 4.3 から 4.7 eV と高く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁が高くなるために、効率的な電子注入は行われない。本発明では、後述する発光体層 6 との構成により、仕事関数の高い ITO 等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入を実現した。

【0040】

ITO 膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法によって成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数等の特性を制御する目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。透明電子注入電極 7 の膜厚は、必要とされるシート抵抗値と可視光透過率とから決定される。なお、有機 EL 素子では、比較的、駆動電流密度が高いので配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため 100 nm 以上の厚さで用いられることが多い。

【0041】

以上のように本発明では、透明電子注入電極 7 として ITO を、透明基板 8 としてガラス基板を用いることが可能となった。一方、図 7 に示される発光素子 70 では、仕事関数が低く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が高く安定な Al、Ag 等の金属との合金を用いた電極に透過性をもたせるため、10 nm 程度の薄層として用いている。これにより、電極を保護する目的として透明樹脂膜等の保護層が必要となる。しかしながら、薄い金属膜と樹脂膜との構成では水分や酸素のバリア性に劣るため、これらが発光素子内部へ浸透する。発光性有機材料等は、水分や酸素の存在下で電界の印加や光照射等により、分子結合が切断され、発光性能が低下する現象が知られている。本発明においては、透明電子注入電極 7 として ITO を、透明基板 8 としてガラス基板を用いることにより、水分や酸素のバリア性が向上し、高信頼性、長寿命の発光素子を実現することができる。

【0042】

なお、透明基板 8 と透明電子注入電極 7 との間には低屈折率層を備えているこ

とが好ましい。これによって、素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。低屈折率層としては、例えばシリカエアリゲルを用いることができる。光取り出し効率 η_e と屈折率 n との関連は、一般に式 (1) として示される。

【数 1】

$$\eta_e = 1 / 2 n^2 \dots (1)$$

一般のガラス基板では屈折率が約 1.6、シリカエアロゲルでは屈折率が 1.03 であるため、シリカエアロゲルを低屈折率層として導入した場合、光取り出し効率は 2 倍以上向上する。

【0043】

次に、発光体層 6 について説明する。発光体層 6 は、発光性有機材料 5 を表面に担持した金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。

【0044】

まず、金属酸化物半導体多孔体としては、電子注入性がよく、可視光域に吸収をもたない n 型半導体材料が用いられる。さらに、具体例としては、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化錫 (SnO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 等の単結晶体、多結晶体、及び、その粒子粉末から得られる多孔体等が用いられる。また、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2O_6 のようなペロブスカイトや、これらの複合酸化物、または混合物等の微粒子粉末から得られる多孔体が用いられる。

【0045】

金属酸化物半導体多孔体の表面は、その表面に担持する発光性有機材料 5 の量を増やすために、直径が 5 nm ~ 200 nm 程度の金属酸化物半導体微粒子 4 が積層された多孔体構造となっている。この多孔体構造を形成することにより、電極単位面積当たりの金属酸化物半導体の表面積が大きくなり、担持する発光性有機材料 5 の量が増加する。

【0046】

この金属酸化物半導体多孔体層の製造方法について説明する。

(1) 金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末は、金属ハロゲン化物または金属アルコ

キシド、又は、それらを加水分解した金属酸化物ゾルを用いて、ゾルゲル法によって得られる。

(2) 金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末をペイントコンディショナー、ホモジナイザー、超音波攪拌装置、乳鉢などを用いて溶剤に分散させる。この場合に、例えば、ポリエチレングリコール等を添加し、均一なペーストを作成する。金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末の使用量としては 5～60 質量% がより好ましい。

(3) この金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストを、透明基板 8 の上の電子注入電極 7 の上に塗布し、乾燥させる。金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストの塗布は、インクジェット法、ディッピング、スピコート、バーコート、ブレードコート、ナイフコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、スクイズコート、カーテンコート、スプレイコート、ダイコート等の種々の塗布方法を用いることができる。

以上の工程によって、機械的強度と経時安定性を備えた金属酸化物半導体多孔体層を形成できる。なお、金属酸化物半導体微粒子 4、及び金属酸化物半導体微粒子を含むペーストは市販のものであってもよい。また、金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストを塗布後、400～500℃の温度範囲内の温度で 5～60 分焼成すると、さらに機械的強度が増すため、より好ましい。またさらに、金属酸化物半導体多孔体は、焼成後に、プラズマ処理、コロナ処理、UV 処理、酸または塩基処理等、あるいはその他の後処理を行ってもよい。

【0047】

金属酸化物半導体多孔体の表面に担持させる発光性有機材料 5 としては、大きく分けて、低分子系発光材料と高分子系発光材料とが挙げられる。低分子系発光材料としては、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ナフタセン等の縮合環及びその誘導体や、クマリンや 4H-ピラニリデンプロパンジニトリル、フェノキサゾン等のヘテロ芳香族系化合物の誘導体を用いられる。その他の低分子系発光材料としては、ポリメチン系化合物、スチルベン系化合物、キレート金属錯体、キレートランタノイド錯体、キサンテン系化合物、及びこれらの誘導体を用いられる。また、高分子系発光材料としては、 π 共役ポリマーや σ 共役ポリマー、色素をポリマー化したもの、高分子金属錯体、等が用いられる。例えば、ポリーパラ

ーフェニレンビニレン誘導体 (PPV 誘導体)、ポリチオフェン誘導体 (PAT 誘導体)、ポリパラフェニレン誘導体 (PPP 誘導体)、ポリアルキルフェニレン (PDAF)、ポリアセチレン誘導体 (PA 誘導体)、ポリシラン誘導体 (PS 誘導体)、ポリ-N-ビニルカルバゾール (PVK) 等がある。さらに、分子量が中位のオリゴマーやデンドロン構造を有するデンドリマーであってもよい。またさらに、前述の発光性有機材料の混合物であってもよい。またさらに、前述の高分子材料中には、キャリア輸送性の低分子材料や発光色を変えるためのドーパント色素を加えてもよい。

【0048】

金属酸化物半導体多孔体の表面に前述の発光性有機材料 5 を担持させて、発光体層 6 を形成する方法について説明する。前述の多孔体の表面へ発光性有機材料 5 を担持させる方法としては、化学吸着させる方法が用いられる。化学吸着の方法としては、例えば、まず、発光性有機材料 5 にカルボン酸基 ($-COOH$) を導入し、金属酸化物半導体多孔体の表面の水酸基 ($-OH$) とエステル結合させて固定化することができる。エステル化は、発光性有機材料 5 を溶剤に溶解又は分散させ、この溶液又は分散液に金属酸化物半導体多孔体を浸漬させることによって行うことができる。なお、インクジェット法、ディッピング、スピコート、その他各種の塗布方法を使用することによっても同様に可能である。以上の処理によって、表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 を形成できる。なお、表面に発光性有機材料 5 を吸着させた後に、酸または塩基処理等の後処理を行っても良い。

【0049】

以上に電子注入電極 7 と発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 についての詳細を述べた。ここで、仕事関数の高い ITO 等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入が行える点について説明する。発光性有機材料 5 は、単体でも電子輸送性を有する材料であり、電子輸送を担う π 電子雲の広がり大きい分子構造を持つ。前述したように、発光性有機材料 5 は金属酸化物半導体多孔体の表面に対して化学吸着しているため、発光性有機材料 5 の π 電子雲の広がり、金属酸化物半導体多孔体の表面にまで

作用するため、注入障壁に阻害されることなく電子注入が起きる。さらに金属酸化物半導体には n 型半導体を用いており、透明電子注入電極 7 から効率的な電子注入が可能となる。

【0050】

さらに、発光性有機材料 5 と金属酸化物半導体多孔体の表面との化学吸着は、有機材料と電極界面での剥離による発光素子の劣化防止にも有効である。

【0051】

また、透明電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 から得られる多孔体を含む発光体層 6 との間に n 型半導体材料よりなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく透明電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。ここで用いられる金属酸化物半導体には、金属酸化物半導体微粒子 4 と同様の複合酸化物、または混合物等が用いられる。

【0052】

正孔輸送層 3 には、前述の発光体層 6 と正孔注入電極 2 を含む対向基板 1 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。この正孔輸送層 3 としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、ホール移動度の高い正孔輸送性の高分子材料であればよい。正孔輸送性の高分子材料には、 π 共役ポリマーや σ 共役ポリマー、さらに低分子系で正孔輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等があり、例えばアリールアミン系化合物等が組み込まれる。高分子系の正孔輸送性材料としては、例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体 (PPV 誘導体)、ポリチオフェン誘導体 (PAT 誘導体)、ポリパラフェニレン誘導体 (PPP 誘導体)、ポリアルキルフェニレン (PDAF)、ポリアセチレン誘導体 (PA 誘導体)、ポリシラン誘導体 (PS 誘導体) 等が挙げられるが、中でもポリ-N-ビニルカルバゾール (PVK) は、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と極めて高いホール移動度を示す。他の具体例としては、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) やポリメチルフェニルシラン (PMPS) 等がある。

【0053】

また、非導電性ポリマーに低分子系の正孔輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の正孔輸送材料としては、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(TPD)、N, N'-ビス(α -ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(NPD)等、Tangらの用いたジアミン誘導体、特に日本国特許第2037475号に開示されたQ1-G-Q2構造のジアミン誘導体等が挙げられる。なお、Q1及びQ2は、別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素鎖(それらの少なくとも1個は芳香族のもの)を有する基である。Gは、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基である。分子分散系での具体例としては、テトラフェニルジアミン(TPD)をポリカーボネート中に高濃度で分子分散させた例があり、そのホール移動度は 10^{-4} から 10^{-5} cm²/Vs程度である。

【0054】

正孔輸送層3の成膜方法としては、ディッピング、スピンコート、インクジェット法、その他各種の塗布方法を使用することができる。

【0055】

次に、正孔注入電極2について説明する。正孔注入電極2としては、比較的工作関数が大きく安定で、可視光域で反射率のほぼ一定した、Al、Ag、Cr、Mo、W、Ta、Nb、Ni、Pt等の金属からなるものが用いられる。なお、正孔注入電極2は、黒色を呈していることが好ましい。さらに、この黒色電極としては、正孔注入性を有し、且つ可視光域に吸収を有するp型半導体材料であることがより好ましい。この黒色電極は、表示装置内に入射してきた外光が正孔注入電極2の表面で反射し、表示装置の外光コントラストが悪化するのを防ぐ効果をもたらす。表示装置を実現する際には一般的に発光素子の光取り出し面に、円偏光板が設けられる。これは、対向基板の上の電極表面における前述の反射光を、位相差によって消光し、外光コントラストの悪化を防ぐためである。しかしながら、円偏光板は、固有の透過率を有しており、発光素子からの発光そのものも減衰させてしまう弊害がある。現在一般的に使用されている円偏光板の透過率は

50%程度であり、従って、発光素子からの光取り出し効率は約1/2となり、高輝度化の妨げとなっている。本発明における黒色電極は、吸光度が大きく、表示装置内に入射してきた外光を吸収する。この効果により、円偏向板がなくても外光コントラストの良好な表示装置を実現することが可能となる。

【0056】

黒色電極の具体例としてはCuOとCu₂Oとの混合物等を用いることができる。一般に不定比金属酸化物において、酸素過剰型若しくは金属不足型の酸化物はp型半導体となる。これは結晶内においてペーカンシーとなる不足の金属イオンに対して、つりあう正孔が共存するためである。前述のCuOとCu₂Oとの混合物の場合、Cu₂Oが金属不足型の不定比酸化物である。結晶中にCuのペーカンシーが存在することから、正孔をキャリアとするp型半導体の性質を示す。一方のCuOは黒色物質であり、これらの混合物は両者の性質を有す。また、他の例としては、NiO（p型半導体）とNi₂O₃（黒色物質）との混合物やFe₂O₃（p型半導体）とFeO若しくはFe₃O₄（黒色物質）との混合物、等を用いることができる。これらの電極の形成方法としては、スパッタリング等の乾式方法、またはめっきや、ペーストを作製してコーティング等の湿式方法がある。またさらに、前述の黒色電極はカーボンブラック等の炭素材料を用いてもよい。

【0057】

次に、この発光素子10の製造方法について、図2を用いて説明する。この発光素子10は、以下の工程によって作製される。

- (a) 透明基板8を準備する。
- (b) 次いで、上記透明基板8の上に、透明電子注入電極7を形成する（図2（c））。
- (c) 次いで、上記透明電子注入電極8の上に、表面に上記の発光性有機材料5を担持する金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6を形成する（図2（d））。なお、発光体層6の形成方法は前述の通りである。これによって基板Aを準備する。
- (d) 一方、対向基板1を準備する。

(e) 次いで、上記対向基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 2 (a))。

(f) 次いで、上記正孔注入電極 2 の上に正孔輸送層 6 を形成する (図 2 (b))。これによって基板 B を準備する。

(g) 次いで、基板 A の発光体層 6 と、基板 B の正孔輸送層 3 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 2 (e))。

以上の工程によって、発光素子 10 を形成できる。従来の上面光取り出し構造の発光素子のように、薄膜トランジスタを配置する対向基板 1 側からの順次積層方式の場合には、正孔輸送層 3 と発光体層 6 とを形成した後に透明電子注入電極 7 を積層しなければならない、発光性有機材料 5 を劣化させずに、良質な透明電子注入電極 7 を形成することはできない。逆に、透明基板 8 からの順次積層する方式でも、正孔輸送層 3 を劣化させずに、薄膜トランジスタを形成することはできない。これに対して、本発明の発光素子の製造方法によれば、あらかじめ発光体層 6 を基板 A に形成しておき、正孔注入電極 2 を形成した基板 B と貼り合わせることで、容易に発光素子 10 を形成できる。

【0058】

なお、発光性有機材料 5 の化学吸着、正孔輸送層 3 の成膜、基板 A と基板 B との貼り合わせは、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

【0059】

次に、このようにして作成された発光素子 10 における発光の機構について説明する。まず、透明電子注入電極 7 から注入された電子が、発光体層 6 で金属酸化物半導体多孔体を通じてその表面に移動し、さらにエステル結合により化学吸着している発光性有機材料 5 に移動する。一方、正孔注入電極 2 から注入された正孔は、正孔輸送層 3 を移動して、発光性有機材料 5 に到達し、ここで前述の電子と再結合して発光を示す。

【0060】

(実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、この発光素子 20 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 20 は、正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 11 をさらに備える。薄膜トランジスタ 11 には、x 電極 12 と y 電極 13 とが接続されている。この発光素子 20 では、光は透明基板 8 の側から取り出すので、対向基板 1 の上への薄膜トランジスタ 11 の配置によらず開口率を大きくとることができる。また、薄膜トランジスタを用いることによって発光素子 20 にメモリ機能を持たせることができる。この薄膜トランジスタ 11 としては、低温ポリシリコンやアモルファスシリコン薄膜トランジスタ等が用いられる。さらに、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

【0061】

(実施の形態 3)

本発明の実施の形態 3 に係る表示装置について、図 4 及び図 5 を用いて説明する。図 4 は、この表示装置 30 の互いに直交する x 電極 12 と y 電極 13 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図である。また、図 5 はこの表示装置 30 における x 電極 12 と平行で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 30 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。このアクティブマトリクス型表示装置 30 は、図 3 に示した前述の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、該発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極 12 と、該発光素子アレイの面に平行であって、第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極 13 とを備える。この発光素子アレイの薄膜トランジスタ 11 は、x 電極 12 及び y 電極 13 とそれぞれ接続されている。一对の x 電極 12 と y 電極 13 とによって特定される発光素子が一つの画素となる。このアクティブマトリクス表示装置 30 によれば、上述のように、各画素の発光素子を構成する発光体層 6 は、表面に発光性有機材料 5 を担持している金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。これにより、発光性有機材料 5 が担持される表面積を大きくとることができ、発光性有機材料を通る電流密度を減少させることができるので、長寿命の表示装置が得られる。

【0062】

次に、このアクティブマトリクス型表示装置 30 の製造方法を説明する。対向基板 1 上に薄膜トランジスタ 11 と、を順次形成した後、実施の形態 1 の発光素子 10 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 1 の発光素子 10 と同様に、透明電子注入電極 7、発光体層 6 を形成し、対向基板 1 と貼り合わせる。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 51R、51G、51B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 52 を形成してもよく、さらにこの画素分離領域 52 は黒色を呈することがより好ましい。例えば、絶縁性高分子材料と黒色染料等を含む塗布液を、インクジェット法を用いて塗布することにより、画素分離領域 52 を形成できる。これにより、RGB の各発光性有機材料を塗布する際、隣接する画素への進入を防止できる。さらには黒色を呈することにより、前述の黒色電極と同様の効果が得られる。

【0063】

また、対向基板 1 の上の薄膜トランジスタ 11 および正孔注入電極 2 の上に発光体層 6 を形成しておくことがさらに好ましい。この場合には、透明基板 8 の電子注入電極 7 の上に、さらに接着性の高分子材料を含む電子輸送層を設けておくことが好ましい。この電子輸送層を接着層として、透明基板 8 の上の電子輸送層と、対向基板 1 の上の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせることができる。これによって、透明基板 8 の上の電子輸送層をベタ薄膜とすることが可能となるため、貼り合わせの際の画素 51 との位置合せが容易となる。

【0064】

電子輸送層としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、電子移動度の高い電子輸送性の高分子材料であればよい。電子輸送性の高分子材料としては、ポリー〔2-（6-シアノ-6-メチルペプチロキシ）-1,4-フェニレン〕（CN-PPV）やポリキノキサリン、または低分子系で電子輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等が挙げられる。さらに、非導電

性ポリマーに低分子系の電子輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、シロール誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、キノリノール系金属錯体等やこれらの2量体、3量体が挙げられる。中でも2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(BCP)、Alq3等が主として用いられる。

【0065】

電子輸送層の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピコート、その他各種の塗布方法を使用することができる。

【0066】

なお、薄膜トランジスタ11と正孔注入電極2との間に接着層を設けてもよい。この場合、接着層内において、薄膜トランジスタ11と正孔注入電極2とを接続する導電部と画素間を絶縁する非導電部とが、画素の配置に応じて区分されるように、接着層を形成する。これにより、低分子系材料を用いた発光素子であっても、本発明の表示装置を提供できる。

【0067】

【実施例】

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0068】

(実施例1)

本発明の実施例1に係る発光素子について図1を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態1に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、透明電子注入電極7を形成した透明基板8として、市販のITO膜付ガラス基板を用いた。また、金属酸化物半導体多孔体には、TiO₂薄膜多孔体を用いた。該多孔体の表面に担持する発光性有機材料5としては、市販の3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルア

ミノクマリナー４－カルボン酸（BDCC、シグマアルドリッチ）を用いた。対向基板１にはガラス基板を用い、正孔注入電極２にはA1を用い、正孔輸送層３にはPVKを用いた。

【0069】

次に、この発光素子の製造方法について図２を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程によって製造される。

（a）透明電子注入電極７を形成した透明基板８として、市販のITO膜付ガラス基板を準備した（図２（c））。これをアルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰したIPA溶液から引き上げて乾燥した。最後に、UV/O₃洗浄した。

（b）酸化錫膜付ガラス基板の上に金属酸化物半導体多孔体層として、TiO₂薄膜多孔体層を形成した。

【0070】

このTiO₂薄膜多孔体層の製造方法について以下に説明する。

（１）まず、チタンイソプロポキシドを室温で硝酸水溶液中に滴下して加水分解させ、80℃に加熱して8時間程度攪拌することによってゾル溶液を得る。

（２）次に、オートクレーブにて250℃で12時間熟成することによって粒径10～20nm程度のTiO₂微粒子を含むコロイド溶液を作製した。

（３）このコロイド溶液をロータリエバポレータで濃縮した後、ポリエチレングリコールを30%程度添加して最終的なTiO₂ペーストを作製した。

（４）次に、基板１上にTiO₂ペーストをドクターブレード法によって塗布し、このTiO₂膜を、室温、空气中で10分間乾燥した後、450℃で30分間焼成した。

（５）更に、このTiO₂薄膜をTiCl₄水溶液に浸して一晩放置した後、水洗浄を行い、再び450℃で30分間焼成した。

以上の工程によって金属酸化物半導体多孔体として、TiO₂薄膜多孔体を形成した。

【0071】

（c）透明ガラス基板のITO膜の上に形成したTiO₂薄膜多孔体の表面に、

次の手順で発光性有機材料 5 を吸着させた。まず、BDCC をエタノール中に超音波攪拌装置を用いて分散させる。この分散液を連続攪拌しながら、その中に TiO₂ 薄膜多孔体を形成した透明ガラス基板を一晩浸漬した。これによって、TiO₂ 薄膜多孔体層の表面に発光性有機材料の BDCC を担持させて発光体層 6 を形成した (図 2 (d))。これを基板 A とした。

【0072】

(d) 一方、対向基板 1 としては、ガラス基板を用いた。これを上記の ITO 膜付ガラス基板と同様に洗浄した後、正孔注入電極 2 として、対向基板 1 上に A1 を真空蒸着法で成膜したものを準備した (図 2 (a))。

(e) PVK をクロロホルムに溶解させ、上記正孔注入電極付対向基板の上に、スピコートにより塗布して、正孔輸送層 6 とした (図 2 (b))。これを基板 B とした。

【0073】

(f) 次に、正孔輸送層 3 を塗布した直後に、基板 B の正孔輸送層 3 を、基板 A の発光体層 6 の上に重ねて、常温で置いておき、基板 A と基板 B とを貼り合せて発光素子を作製した (図 2 (e))。

【0074】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、8 V で発光輝度が 500 cd/m²、発光効率 は 3.5 cd/A を示し、以下に示す比較例の発光素子と同等の発光特性を示した。また、この実施例 1 で作成した金属酸化物半導体多孔体の表面積を、BET 比表面積測定法で調べたところ、平面電極の約 800 倍の面積を有していた。この発光素子を 8 mA/cm² の初期電流密度で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は 13000 時間であった。これは比較例 1 に比べて長かった。

【0075】

(実施例 2)

本発明の実施例 2 に係る表示装置 50 について、図 5 を用いて説明する。この表示装置 50 は、実施の形態 3 に係る表示装置と同様に薄膜トランジスタ 11 を有するが、RGB の 3 色の画素 51R、51G、51B を有する点で相違してい

る。各画素 51R、51G、51B では、発光性有機材料をそれぞれ対応するように変えている。また、この発光素子 50 では、各画素間を隔てる画素分離領域 52 が設けられている。この画素分離領域 52 では、金属酸化物半導体粒子 4 の表面に黒色染料を担持させて各画素を分離している。

【0076】

この表示装置 50 の製造方法について説明する。この表示装置 50 は、実施の形態 1 に係る発光素子を 2 次元的配列させているものである。この表示装置 50 の製造方法では、それぞれの画素ごとに異なる発光性有機材料 5 を使用する。また、各画素間の画素分離領域 52 に対応する箇所では金属酸化物半導体粒子 4 の表面に黒色染料を担持する。この場合、透明基板 8 の側に発光体層 6 が形成され、正孔輸送層 3 を接着層として、対向基板 1 の側の正孔注入電極 2 と透明基板 8 側の発光体層 6 とが貼り合わされる。このため、それぞれの発光性有機材料 5 を担持した発光体層 6 と正孔注入電極 2 との位置合せを行う必要がある。この場合に、画素分離領域 52 と各画素 51 との配置において、画素分離領域 52 をやや広く設定しておくことによって画素 51 の位置が多少ずれても隣接する画素の部分に影響しないようにすることができる。

【0077】

(実施例 3)

本発明の実施例 3 に係る発光素子について図 1 を用いて説明する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極として、A1 の代わりに CuO と Cu₂O との混合物を用いている点で相違する。これにより正孔注入電極が黒色を呈する。この正孔注入電極は、実施例 1 の正孔注入電極同様、スパッタリング法によって形成した。

【0078】

コントラストの評価は、素子の発光面に対して 45 度の角度から 100 lx の白色光を照射し、発光輝度が 300 cd/m² の条件下で、発光素子を ON/OFF した時の、非発光輝度との比で行った。本実施例 3 におけるコントラストは 300 : 1 以上であった。これは比較例 1 よりも良好であった。

【0079】

(比較例1)

市販のITO付ガラス基板を実施例1の透明基板8と同様に洗浄し、その上に、真空蒸着により、市販のTPD、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を蒸着して正孔輸送層、発光体層を順に成膜し、更にMgAgを蒸着して電子注入電極を形成した。以上の工程によって発光素子を作製した。

【0080】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、7Vで発光輝度が 350 cd/m^2 、発光効率は 2.0 cd/A を示した。この発光素子を、実施例1と初期の輝度が同じになるよう、 15 mA/cm^2 の初期電流密度で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は8000時間であった。さらに、実施例3と同様にコントラストを評価したところ、170:1であった。

【0081】

なお、以上の説明では、金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6を除いて、有機材料を含む層が一層の構成例を示したが、有機材料を含む層が複数層からなる構成であってもよい。

【0082】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る構成の発光素子によれば、発光体層として、発光性有機材料を表面に担持している金属酸化物半導体多孔体を電子注入電極の上に設けている。このために、上部光取り出し面にガラス及びITO電極等からなる透明基板を用いることができ、水分や酸素のバリア性に優れた信頼性の高い発光素子を提供することができる。また、正孔注入電極として黒色電極を用いることができ、円偏光板を排除した光取り出し効率の高い発光素子を提供することができる。またさらに、発光性有機材料を表面に担持している金属酸化物半導体多孔体を用いているので、発光性有機材料の接触面積を大きくとることができ、発光に寄与する面積が増加し、発光素子としての輝度を高めることができる。また、発光素子としての輝度を同程度とした場合、発光性有機材料を流れる電流

密度を減少させることができ、有機材料の劣化を抑制できる。以上のように、高輝度と高信頼性を両立させた上面光取り出し構造の発光素子及び表示装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態 1 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 2】 (a) ~ (e) は、本発明の実施の形態 1 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 3】 本発明の実施の形態 2 に係る発光素子の斜視図である。

【図 4】 本発明の実施の形態 3 に係る発光素子を用いた表示装置の平面概略図である。

【図 5】 本発明の実施の形態 3 に係る発光素子を用いた表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 6】 従来の有機 EL 素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 7】 従来の上面光取り出し構造の有機 EL 素子の発光面に垂直な断面図である。

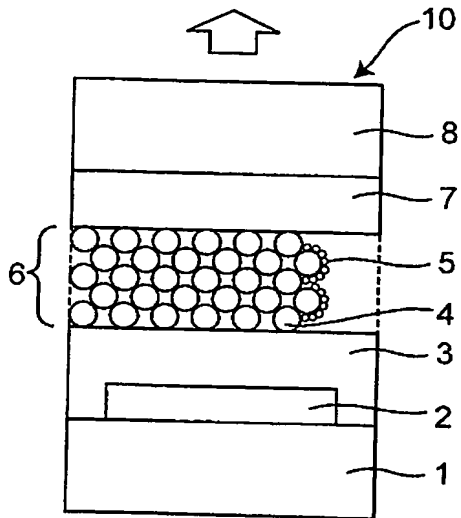
【図 8】 従来の発光素子の光の取り出し方向を含む断面図である。

【符号の説明】

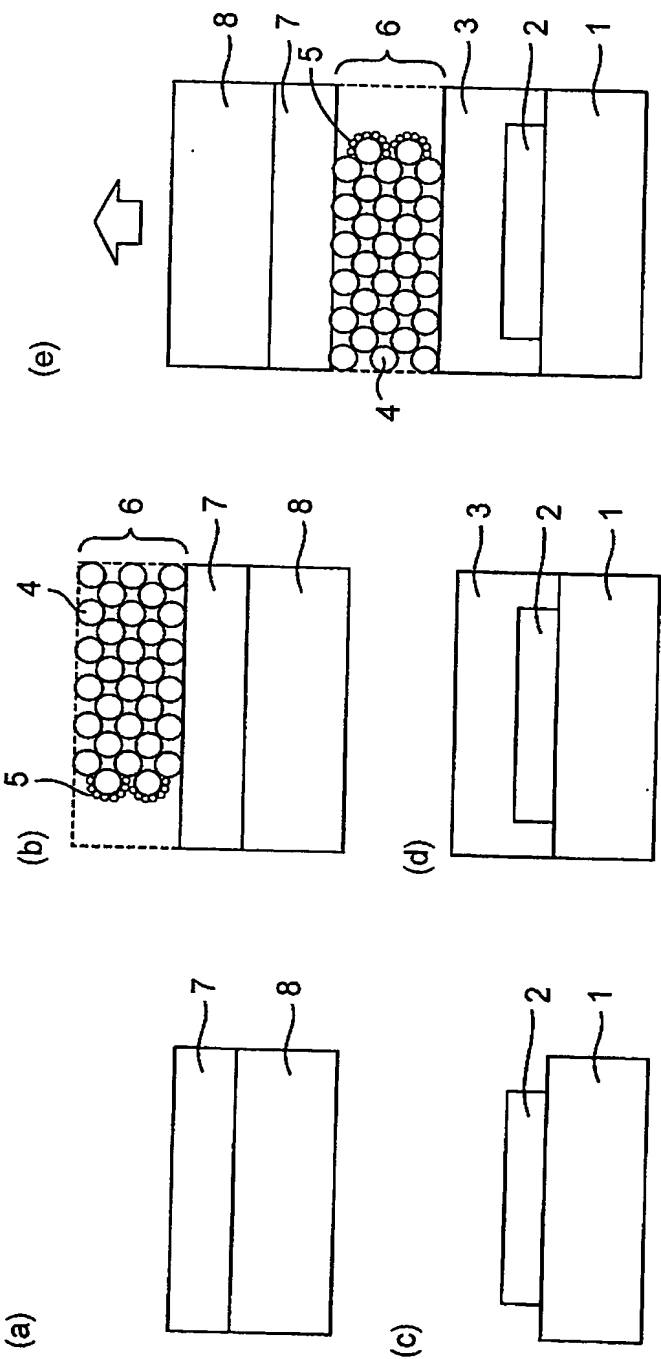
1 対向基板、2 正孔注入電極、3 正孔輸送層 4 金属酸化物半導体微粒子、5 発光性有機材料、6 発光体層、7 透明電子注入電極、8 透明基板、10 発光素子、11 薄膜トランジスタ、12 x電極、13 y電極、20 発光素子、30 表示装置、50 表示装置、51 画素(R、G、B)、52 画素分離領域、60、70 有機EL素子、61 対向基板、62 正孔注入電極、63 正孔輸送層、66 発光体層、67 電子注入電極、68 透明基板、71 保護層

【書類名】 図面

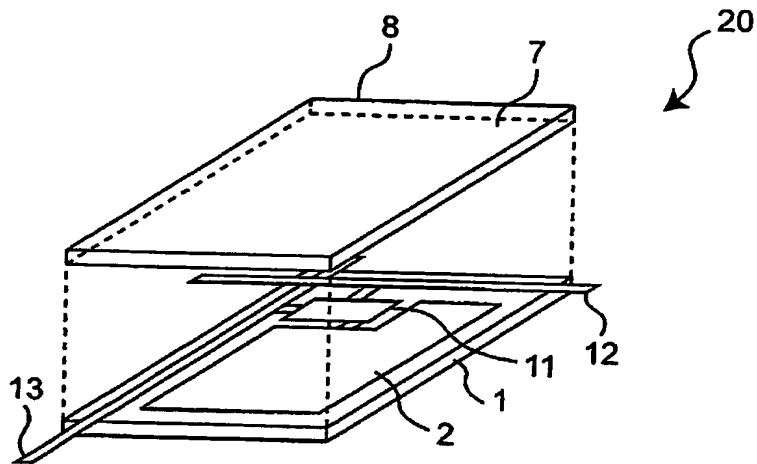
【図 1】



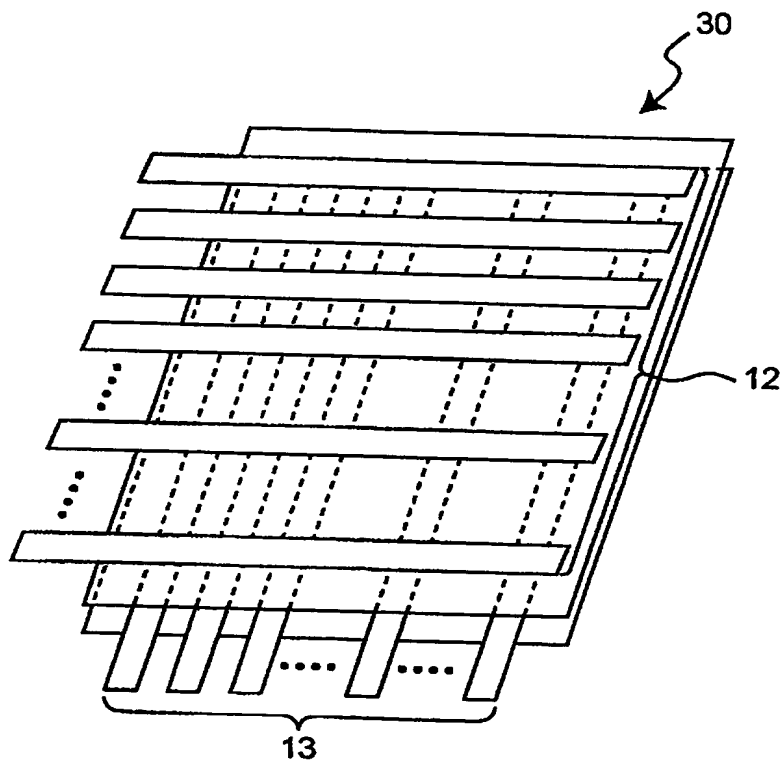
【図 2】



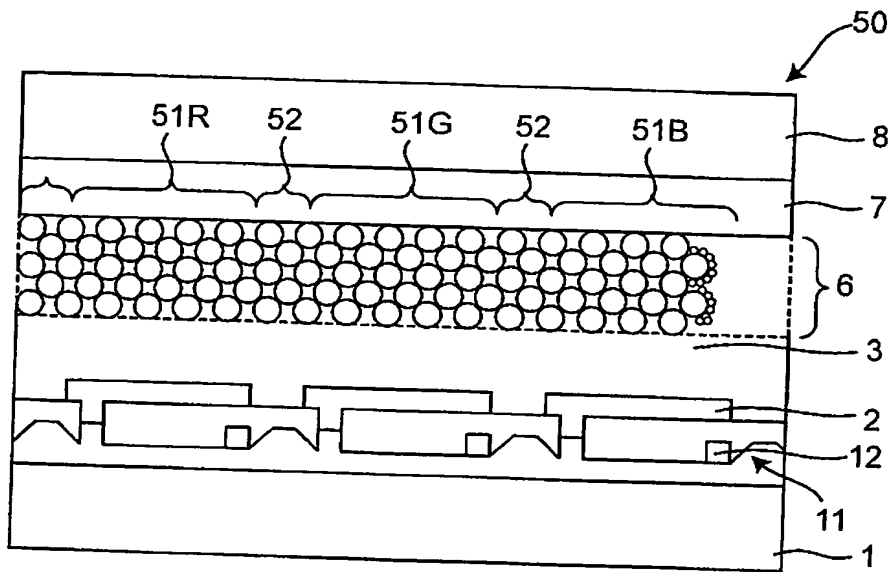
【図 3】



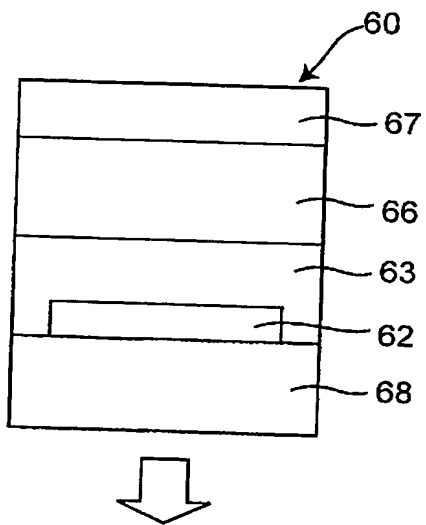
【図 4】



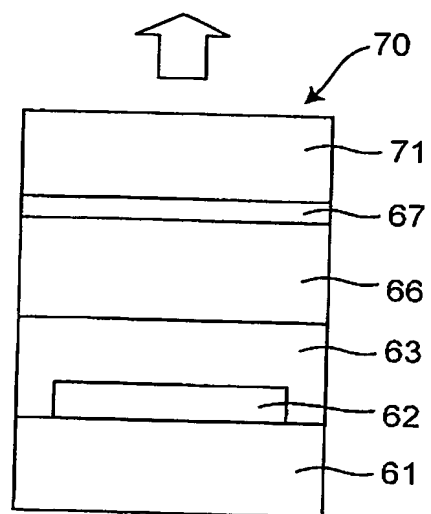
【図 5】



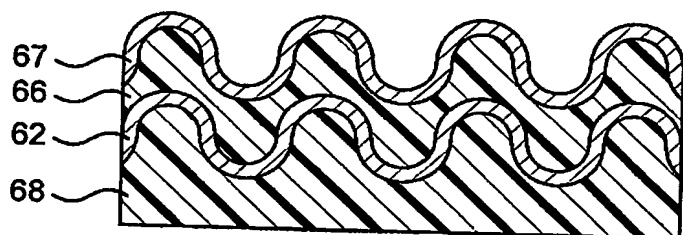
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光体として発光性有機材料を用いた、高輝度、且つ、長寿命の上面光取り出し構造の発光素子及び表示装置を提供する。

【解決手段】 発光素子 10 は、正孔注入電極 2 と、透明または半透明であって、前記正孔注入電極と対向して設けられている電子注入電極 7 と、発光性有機材料 5 が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み、前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に挟みこまれている発光体層 6 とを備えている。

【選択図】 図 1

特願 2003-170086

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社